

05.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

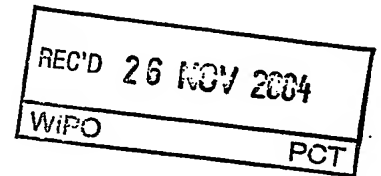
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 2 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 3 2 5 8 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 3 2 5 8 2]

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

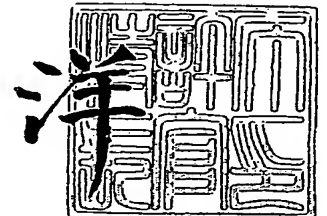


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 1 7 5 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002588
【提出日】 平成15年 9月24日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 吉田 武司
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 坂田 一也
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

樹脂中の揮発性成分を除去する方法において、
樹脂 (A) と、

120℃～230℃の水もしくは水蒸気とを

1.0 MPa 以上の圧力下、1 mm～5 mmの間隙を通過する工程下に接触させた後、減圧することを特徴とする樹脂 (A) 中の揮発性成分の除去方法。

【請求項 2】

樹脂 (A) が樹脂 (B) と架橋剤 (C) とを混合反応させて得られ、

樹脂 (B) と架橋剤 (C) とを 1 mm～5 mmの間隙を通過する工程下に反応させると同時に、120℃～230℃の水もしくは水蒸気を 1.0 MPa 以上の圧力下に接触させた後、減圧することを特徴とする樹脂 (A) 中の揮発性成分の除去方法。

【請求項 3】

樹脂 (B) が、ガラス転移温度が 40～70℃であり、OH 基、COOH 基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基を含有するビニル樹脂であり、

架橋剤 (C) が、重量平均分子量が 10000 より大きく、100000 以下で、エポキシ当量が 1000～20000 g/Eq であるエポキシ基含有ビニル樹脂であることを特徴とする請求項 2 記載の揮発成分の除去方法。

【請求項 4】

2 軸押出機を用いることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の揮発成分の除去方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 記載の揮発成分の除去方法で揮発成分が除去された樹脂。

【請求項 6】

揮発性成分の含有量が 200 ppm 以下である請求項 5 記載の樹脂。

【請求項 7】

揮発性成分が、芳香族系揮発物および／または アクリル系化合物である請求項 6 記載の樹脂

【請求項 8】

請求項 5 記載の樹脂を用いた電子写真トナー。

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂の揮発成分除去方法、樹脂及びそれを用いた電子写真用トナー

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂に含有される揮発性成分の除去方法、樹脂の製造方法に関する。また、上記の方法で得られる樹脂に関する。より詳しくは、ビニル重合体からなる樹脂に関する。更には、上記の樹脂を用いた電子写真用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年のコピー速度の高速化、低エネルギー定着化の要求に対し、出来るだけ低温で定着するトナーが要望されている。このためトナー用バインダー樹脂の低分子量部の割合を高めることで流動性を向上させる手法が用いられているが、反面、耐オフセット性の低下を引き起こす問題がある。このため、トナー用バインダー樹脂にゲル成分を導入することにより定着性—耐オフセット性バランス高める手法が報告されている。

【0003】

プリンターで用いられるトナーは、印刷時に溶融工程を経るため、トナー製造時に用いた揮発性の溶媒、未反応原料などが残存していると臭気が発生する。一方、近年OA機器が急速に普及し、オフィスに多数のプリンターが設置される事が当たり前となってきた。このため、残存揮発性成分量の少ないトナーの開発が市場から求められている。一般的にゲルを含有しない樹脂中に残存する揮発性成分を除去する方法としては、特開2000-143721号公報（特許文献1）が提案されている。

【0004】

しかし、この方法では、ゲルを含有する樹脂中の揮発性成分を除去するには、ワイゼンベルク現象が発生し、トナーを安定的に製造できなくなる可能性がある。すなわち、市場の要望を満足し得るゲル成分を含有する樹脂から残存揮発成分を低減出来る方法は見出されていないのが現状である。

【0005】

【特許文献1】特開2000-143721号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って本発明の課題は、特にゲル成分を含有する樹脂の揮発成分を効果的に除去する方法を提供することである。また、定着性—耐オフセット性のバランスの優れ、揮発成分の含有量が著しく少ない、すなわちオフィス環境に優しいトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の条件下で樹脂と水とを加圧状態で接触させ、その後に減圧状態させる事で揮発成分が水もしくは水蒸気と共に樹脂から効率的に放出される事を見出し本発明に到達した。すなわち本発明は、

(1) 樹脂中の揮発性成分を除去する方法において、樹脂(A)と、

120℃～230℃の水もしくは水蒸気とを

1.0MPa以上の圧力下、1mm～5mmの間隙を通過する工程下に接触させた後、減圧することを特徴とする樹脂(A)中の揮発性成分の除去方法であり、

(2) 樹脂(A)が樹脂(B)と架橋剤(C)とを混合反応させて得られ、樹脂(B)と架橋剤(C)とを1mm～5mmの間隙を通過する工程下に反応させると同時に、120℃～230℃の水もしくは水蒸気を1.0MPa以上の圧力下に接触させた後、減圧することを特徴とする樹脂(A)中の揮発性成分の除去方法であり、

(3) 好ましくは、樹脂(B)が、ガラス転移温度が40～70℃であり、OH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基を含有するビニル樹脂であり、架

橋剤 (C) が、重量平均分子量が 10000 より大きく、100000 以下で、エポキシ当量が 1000~20000 g/Eq であるエポキシ基含有ビニル樹脂であることを特徴とする上記揮発成分の除去方法であり、

(4) 好ましくは、2軸押出機を用いることを特徴とする上記揮発成分の除去方法であり、

(5) 上記揮発成分の除去方法で揮発成分が除去された樹脂であり、

(6) 好ましくは、揮発性成分の含有量が 200 ppm 以下である上記の樹脂であり、

(7) 好ましくは、揮発性成分が芳香族系揮発物および/または アクリル系化合物である上記の樹脂であり、

(8) 上記の樹脂を用いた電子写真トナーである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の方法により、特にゲルを含有する樹脂であっても残存揮発性成分が少ない樹脂を得ることが出来る。このため、トナー用バインダー樹脂として使用する際に臭気等を低減でき、オフィス環境に優しい材料と出来る可能性がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の樹脂 (A) から揮発成分を除去する方法は、樹脂 (A) と水もしくは水蒸気とを高温高圧下、特定の間隙を通過させる工程を経て接触させ、その後減圧状態にして水もしくは水蒸気と共に揮発成分を樹脂外へ放出させる方法である。尚、本発明において、圧力は特に断らない限り、ゲージ圧と呼ばれる大気圧を考慮しない値であり、実際の圧力から大気圧を減じた値である。

【0010】

本発明で用いられる樹脂 (A) は特に制限されるものではない。特に、本発明の揮発成分の除去方法においては、ゲル成分の含有量が 0.1~50 質量%である樹脂に対してその効果が他の方法に比べて顕著に現れる。ゲル成分含有率の更に好ましい範囲は 1~20 質量%、より好ましくは 1~16 質量%である。樹脂 (A) は、後述するトナーとして十分な性能を発現する物であれば特に制限はないが、樹脂 (B) と架橋剤 (C) とから製造されるものであることが好ましい。この場合の樹脂 (A) はゲル成分を含有していることが好ましく、ゲル成分含有率の好ましい下限値は 0.1 質量%、より好ましくは 1 質量%であり、上限値は好ましくは 50 質量%、より好ましくは 20 質量%、特に好ましくは 16 質量%である。

【0011】

樹脂 (B) としてより好ましくは、OH 基、COOH 基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基を含有するビニル樹脂である。特に好ましくはカルボン酸基含有ビニル樹脂である。カルボン酸基含有ビニル樹脂の製造方法に特に制限は無いが、通常ビニル単量体とカルボン酸基を含有するビニル単量体とを共重合させることによって得られる。上記のビニル単量体としては、例えば、スチレン、P-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル類、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸フルフリル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル、メタアクリル酸ジメチルアミノメチル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタアクリル酸エステル類、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル等の不飽和二塩基酸

のジエステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N置換アクリルアミド、N置換メタアクリルアミド、類のアミド等があり、これらのビニル単量体の少なくとも1種が用いられる。これらの中で特に好ましいビニル単量体としてはスチレン類、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、フマル酸ジアルキルエステル類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等である。

【0012】

カルボン酸基含有ビニル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイヒ酸、フマル酸メチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、フマル酸オクチル、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸ブチル、マレイン酸オクチル等の不飽和二塩基酸のモノエステル類等が良く、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、フマル酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、フマル酸オクチルである。

【0013】

架橋剤 (C) として好ましくは、エポキシ基含有ビニル樹脂が挙げられる。上記のエポキシ基含有ビニル樹脂の製造方法に特に制限はないが、通常は上記のビニル単量体とエポキシ基含有ビニル単量体とを共重合させることによって得られる。このようなエポキシ基含有ビニル単量体は、例えばアクリル酸グリシジル、アクリル酸 β メチルグリシジル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸 β メチルグリシジルなどを例示することが出来る。これらの中でも好ましくはメタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸 β メチルグリシジルである。

【0014】

上記のOH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基を含有するビニル樹脂は、ガラス転移温度（以下、 T_g と称す）（JIS K-7121、ASTM D-3418-2）が40～70℃である樹脂が好ましい。さらに好ましくは T_g が50～60℃である。また、カルボン酸基含有ビニル樹脂である場合は、酸価（JIS K5400-8-5-1）1～30KOHmg/g、より好ましくは5～30KOHmg/gである。また、本発明において酸価は樹脂1gを中和する為に必要な水酸化カリウムのmg数を言う。酸価が1未満であるとエポキシ基含有ビニル樹脂と、カルボン酸基含有ビニル樹脂との反応が不十分となることがある。

【0015】

本発明の架橋剤 (C) として好ましく用いられるエポキシ基含有ビニル樹脂は、重量平均分子量が10000より大きく、10000以下であることが好ましい。より好ましくは、15000～85000であり、特に好ましくは25000～75000である。また、そのエポキシ当量は1000～20000g/Eqである事が好ましく、より好ましくは1000～15000g/Eqであり、特に好ましくは1000～10000g/Eqである。

【0016】

また、本発明においてエポキシ当量とはエポキシ基1g当量当たりのエポキシ樹脂の重量（g数）を言い、公知の方法、例えば垣内弘著「エポキシ樹脂」、P161～P164（株式会社 昭晃堂）に記載の塩酸—ジオキサン法により求められる。

【0017】

本発明の樹脂 (A) 中にはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、キシレン樹脂、ポリオレフィンが含まれていても良い。

【0018】

本発明における樹脂 (A) には、上記のアクリル化合物などのビニル単量体が未反応状態で残存していたり、その製造に用いられるキシレン、トルエン等の有機溶剤が含まれていることがある。本発明の樹脂 (A) から揮発成分を除去する方法は、樹脂 (A) を1.0MPa以上の圧力下、好ましくは120℃～230℃で溶融させ、水や水蒸気と接触させる。水や水蒸気の温度は樹脂 (A) と同様120℃～230℃である。またこの際、1

mm～5mmの間隙を通過させることが必要である。より好ましい間隙の範囲は1.5～4mmであり、特に好ましくは2～3mmである。この工程を経ることにより、樹脂(A)と水もしくは水蒸気とが十分に混合される事により、樹脂(A)に含有される揮発成分が水もしくは水蒸気と共に樹脂(A)から放出され易くなる。

【0019】

本発明の揮発成分の除去方法において、樹脂(A)を1mm～5mmの間隙を通過させる方法としては、プラストミルや2軸押出機などの2本以上の(スクリュウ型)回転ロールを好適な例として挙げることが出来る。中でも2軸押出機は、連続プロセスで揮発成分の除去が可能であるので特に好ましく用いることが出来る。

【0020】

樹脂の加熱温度は通常120～230℃、好ましくは140～220℃である。温度が120℃未満では、樹脂の粘度が高すぎて水もしくは水蒸気と充分混合されない場合があり、230℃を超えると樹脂の天井温度を超え、樹脂が分解することがある。

【0021】

本発明における揮発成分の除去方法においては、当該除去装置内の圧力を通常0.1MPa以上にする必要がある。好ましくは0.1～2.9MPa、より好ましくは0.1～2.5MPaである。

【0022】

本発明において、水もしくは水蒸気を樹脂(A)と接触させる際に注入する圧力は、通常1～3MPa、好ましくは2.1～2.5MPaである。圧力が1MPa未満では、樹脂中に水もしくは水蒸気が十分圧入されず揮発性成分の除去が充分でないことがある。一方、3MPaを超えても脱揮効果が向上しないことがある。また、上記の水もしくは水蒸気と接触させる工程での圧力は1.0MPa以上である。好ましくは1.0MPa以上、より好ましくは2.0MPa以上である。上記水もしくは水蒸気と接触させる工程での圧力の好ましい上限値は2.7MPa以下、より好ましくは2.5MPa以下である。水もしくは水蒸気と接触させる工程での圧力が2.0MPa未満では、揮発成分の除去が充分でない場合がある。

【0023】

本発明において使用される水もしくは水蒸気の量は、通常、樹脂(B)100質量部に対して0.5～2.0質量部、好ましくは1.0～1.5質量部である。0.5質量部未満では揮発性成分の除去が充分でないことがある。一方、2.0質量部を超えると脱揮効果が向上しなくなることがある。

【0024】

本発明において、水の注入は、一度に行っても複数回に分けて行っても良い。好ましくは1段～3段、より好ましくは1～2段である。

【0025】

本発明において樹脂(A)と水もしくは水蒸気との接触時間は、通常0.1～5.0秒、好ましくは1.0～3.0秒である。該時間が0.1秒未満では揮発性成分の除去効果は不十分となることがある。一方、5.0秒を超えると脱揮効果が最早向上しなくなることがある。

【0026】

本発明の揮発成分の除去方法においては、樹脂(A)と水もしくは水蒸気とを1.0MPa以上の圧力で接触させた後、減圧状態として、水および揮発成分を樹脂(A)から放出させる。この際の圧力は通常、絶対圧で0.0010～0.050MPa、好ましくは0.0050～0.050MPaである。0.0050MPa未満にするためには、減圧装置が高価となりコスト増の要因となることがある。一方、0.095MPaを越えると揮発性成分の除去効果が不十分となることがある。減圧状態を維持する時間は通常0.1～1.0秒である。

【0027】

本発明の揮発成分の除去は、樹脂(B)と樹脂(C)とを反応させ樹脂(A)を製造し

たのに引き続いて行うことが好ましい。更には、樹脂 (B) と樹脂 (C) とを上記の間隙を通す工程で接触、反応させ、同時に上記の水もしくは水蒸気をも接触させて樹脂 (A) の製造と揮発成分の除去とを同時に行う方法も、本発明の揮発成分の除去方法である。この方法では揮発成分除去終了までにゲル成分の含有量が 0.1~50 質量%の樹脂 (A) が生成している事が好ましい。本発明の揮発成分の除去方法の具体例として、カルボン酸基含有ビニル樹脂及びエポキシ基含有ビニル樹脂とを反応させて樹脂 (A) を製造すると同時に揮発性成分の除去を行う方法を以下に説明する。本例においては次に示す 1~3 の工程を経て、揮発成分の除去が行われる。

- 1, カルボン酸基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂とをヘンシェルミキサー等で混合後、2 軸混練機を用いて溶融混練させ、カルボン酸基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂との架橋反応を行わせる工程。
- 2, 架橋反応中の樹脂中に水もしくは水蒸気を圧入し、分散・混合する工程。
- 3, 次に減圧状態にし、揮発性成分をベント口から除去する工程。

【0028】

上記の方法において、架橋反応と揮発成分の除去は、1 機の 2 軸混練機で行うこともできるし、複数の混練機を用いて行うこともできる。本発明において、カルボン酸基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂を架橋反応せしめるために溶融混練させる方法は、加熱溶融できる従来公知のいかなる方法も採用できるが、好ましくは 2 軸混練機を用いる方法である。1 軸混練機でも勿論可能である。ただ、1 軸押出機は樹脂の吐出方向へ速度を高めることが 2 軸押出機に比して不利である。減圧装置側への揮発物の気流の線速は、樹脂の吐出速度より低く抑える必要があるので、1 軸押出機の脱揮効率は 2 軸押出機のそれに比して低くなる傾向にある。

【0029】

樹脂の製造および揮発性成分を除去する工程における樹脂の加熱温度は通常 120~230℃、好ましくは 140~220℃である。温度が 120℃未満では、カルボン酸基とエポキシ基との架橋反応が不十分である場合があり、230℃を超えると樹脂の天井温度を超える場合はあるので、分解（開重合等）が起こることがある。

【0030】

上記の工程における、水の使用温度、量、使用方法、時間、減圧時の圧力等は、揮発成分の除去方法で記載した範囲の条件が好ましく適用できる。

【0031】

本発明の樹脂は、上記の方法で樹脂 (A) に含有される揮発成分が除去された樹脂 (A1) である。本発明の樹脂 (A1) の揮発成分含有量は、200ppm 以下であることが好ましく、より好ましくは 100ppm 以下である。200ppm を超えると、樹脂 (A1) を用いて得られるトナーは、印刷時に臭気の発生を起こすことがある。

【0032】

本発明において、樹脂 (A1) に含有される揮発性成分とは、揮発性の有機化合物のことを指し、樹脂の製造時に用いる溶媒や未反応単量体が残存物や、樹脂の分解物等に起因する物である。具体的には残存芳香族系揮発物および／または アクリル系化合物である。尚、本発明にかかる揮発成分に水は含まれない。水は無臭無害であり、本発明の課題との関連が低いと考えられるためである。

【0033】

本発明のトナーは、上記の樹脂 (A1) と着色剤、帯電制御剤、離型剤、顔料分散剤等と組み合わせ、公知の方法を用いて得られる。本発明のトナーは、上記の方法により揮発性成分が選択的に除去されているので、従来のトナーとしての優れた性能を保持したまま印刷に使用した時の臭気を著しく低減出来る等の優れた性質を有している。

【実施例】

【0034】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下において % は質量 % を示す。

【0035】

測定に用いた装置、条件および方法は下記の通りである。

[残存揮発物の定量方法(内標法)]

1, 2-ジクロロベンゼン 0.01 g を精秤し、アセトン 70 mL に希釈後、良く混合し、内標液を作成する。

【0036】

この時の内標液中の 1, 2-ジクロロベンゼン濃度を z とする。

【0037】

測定する樹脂 1 g、内標液 1 g を加え、アセトン 20 g をそれぞれ精秤して混合し、樹脂を溶解させる。(樹脂: x_0 グラム、内標液: y_0 グラム) 溶解後、静置して沈殿と上澄みを分離させた。この上澄み液 3 μ L を下記の条件下、ガスクロマトグラフィーで分析を行った。

装置: ジーエルサイエンス(株)

GC-353 カラム: 50 m \times 0.25 mm

ULBON HR-1

カラム温度: 60 $^{\circ}$ C

インジェクション温度: 180 $^{\circ}$ C

N₂ ガス流量: 10 mL/分

試料溶液: 5% のアセトン溶液

溶液注入量: 3 μ L

検出器: FID

【0038】

得られたガスクロマトグラムから樹脂内に含有されていた揮発成分を特定した。次いで、上記の特定された成分の検量線を作成した。

【0039】

検量線の作成

1, 20 mL のスクリー管に 1, 2-ジクロロベンゼン 0.2 g、スチレン 0.1 g を精秤し、アセトン 10 g で希釈後、良く混合する。

2, 20 mL のスクリー管に 1, 2-ジクロロベンゼン 0.2 g、スチレン 0.2 g を精秤し、アセトン 10 g で希釈後、良く混合する。

3, 20 mL のスクリー管に 1, 2-ジクロロベンゼン 0.2 g、スチレン 0.3 g を精秤し、アセトン 10 g で希釈後、良く混合する。

4, 上記の1~3の工程で調整した試料をそれぞれ、20 mL のスクリー管にマイクロシリンジにて、1 μ L を分取し、アセトン 10 g で希釈後、良く混合する。

5, 4の工程で得られた試料をそれぞれ上記条件でガスクロマトグラフに注入する。

6, ガスクロマトグラフより各試料の濃度に応じて AREA 値が得られる。

7, スチレン/1, 2-ジクロロベンゼンの AREA 値の比 ($=x_1$) に対して、スチレン/1, 2-ジクロロベンゼンの重量比 ($=y_1$) をプロットして最小自乗法にて一次近似式: $Y = ax + b$ を算出して、検量線を作成した。

【0040】

この時の R^2 値が 0.9800 以上であることを確認する。0.9800 未満の場合は、再度検量線作成を行う。

【0041】

試料中のスチレン量の算出

1, ガスクロマトグラフより得られた試料中のスチレンの AREA 値と 1, 2-ジクロロベンゼンの AREA 値の比を x_2 とする。

2, 検量線の一次近似式へ x_2 を代入し、スチレン/1, 2-ジクロロベンゼンの重量比 ($=y_2$) を算出する。

3, 樹脂中のスチレンは、以下の式によって算出される

スチレン量 (ppm) = $y_2 * z * y_0 / (1000000 * x_0)$

【0042】

[酸価の測定方法]

また、本発明における酸価は、樹脂 1 g を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数をいう。酸価の測定は、中和滴定法により求めた。試料 5 g をキシレン/ジメチルホルムアミド = 1/1 (重量比) の混合溶剤 50 cc に溶解させ、指示薬としてフェノールフタレイン/エタノール溶液を数滴加えた後、1/10 規定 KOH 水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料重量から酸価 (KOH mg/g) を算出した。

【0043】

[エポキシ当量の測定方法]

公知の塩酸—ジオキサン法により求めた。より詳しくはエポキシ樹脂、垣内弘著 P 161 ~ P 164 (株式会社昭晃堂) に記載の方法に準じて測定した。

【0044】

[ゲル成分含有率の測定]

約 2.5 g の樹脂と約 47.5 g の酢酸エチルを用いて約 5 質量% の溶液を調製する。(以下、上記溶液の濃度を以下 "RC" と示す。) すなわち上記の混合物を $25 \pm 3^\circ\text{C}$ で 12 時間攪拌し、可溶成分を完全に溶解させる。次いで得られた溶液を 16 時間静置する。不溶部と上澄みとが分離した後、上澄み液を濃度分析のために分析する。(以下、上澄み液の濃度を "SC" と示す。この値は上澄み液 5 g を採取し、 150°C で 1 時間乾燥して酢酸エチルを除去し、残った樹脂の質量の測定値から計算される。)

【0045】

ゲル成分含有率の値は、RC 値と SC 値とから下記の式によって求められる。

ゲル成分含有率 = $[(RC - SC) / RC] \times 100$ (%)

【0046】

(樹脂の製造と揮発成分の除去)

実施例 1

カルボン酸基含有ビニル樹脂 (酸価: 9.8) 93 部にエポキシ基含有ビニル樹脂 (エポキシ当量: 5550) 7 部をヘンシルミキサー等で混合したものを 2 軸混練機 (KEXN S-40、栗本鐵工所製: スクリュー間のクリアランス (最小値) = 3 mm) にて、2 軸混練吐出部樹脂温度 200°C で反応させながら、途中、水を 2.0 MPa で圧入した。更に、上記の水の圧入口より出口側に設置した減圧口に減圧ポンプ装着して絶対圧で 0.095 MPa に減圧して揮発性成分を除去した。滞留時間 90 秒後、吐出口よりした樹脂を冷却ロールにて冷却固化し、粉碎機で粉碎し、トナー用バインダー樹脂 (樹脂 A-1) を得た。残存揮発性成分含量を測定したところ、スチレンは 40 ppm, キシレンは 100 ppm であった。ゲル成分含有率は 8% であった。

【0047】

実施例 2

2 軸混練吐出部樹脂温度 220°C にした以外は実施例 1 と全く同様にして、トナー用バインダー樹脂 (樹脂 A-2) を得た。残存揮発性成分含量として、スチレンは 70 ppm, キシレンは 90 ppm であった。また、ゲル成分含有率は 14% であった。

【0048】

比較例 1

水を圧入せず (水注入口は封止)、減圧ポンプを接続しなかった (減圧口は封止) 以外は実施例 1 と全く同様にして、トナー用樹脂 (A-3) を得た。残存揮発性成分含量として、スチレンは 280 ppm, キシレンは 300 ppm であった。また、ゲル成分含有率は 8% であった。

【0049】

比較例 2

2 軸混練吐出部樹脂温度 220°C にした以外は比較例 1 と全く同様にして、トナー用樹脂

(樹脂A-4)を得た。残存揮発性成分含量は、スチレンは320ppm, キシレンは270ppmであった。ゲル分は15%であった。

【0050】

比較例3

カルボン酸基含有ビニル樹脂93部にエポキシ基含有ビニル樹脂7部をヘンシルミキサー等で混合したものを攪拌機と抜き出し口を付した反応器中でキシレン中に溶解した(抜き出し口は封止)。その後、200℃の条件下で脱溶剤を行ないながら反応と乾燥を行ったが、ワイゼンベルク現象が発生し、抜き出し口を開いても、反応器から樹脂を抜き出せなかった。

【0051】

これらの結果を表1に纏めた。

【0052】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
カルボキシル基含有ビニル樹脂(B) 酸価(mgKOH/g)	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
カルボキシル基含有ビニル樹脂(B) T _g (℃)	58	58	58	58	58
エポキシ基含有ビニル樹脂(C) エポキシ当量(Eq/g)	5550	5550	5550	5550	5550
エポキシ基含有ビニル樹脂(C) 重量平均分子量	30000	30000	30000	30000	30000
質量比率(B/A)	93/7	93/7	93/7	93/7	93/7
2軸混練機使用の有無	有	有	有	有	なし
2軸混練機樹脂温度	200	220	200	220	220
2軸混練機スクリー間のクリアランス(mm)	3	3	3	3	なし
水注入圧力(MPa)	2.0	2.0	なし	なし	なし
減圧状態 圧力(MPa)	0.095	0.095	なし	なし	なし
ゲル成分含有率(質量%)	8	14	8	15	なし
2軸混練機滞留時間(秒)	90	90	90	90	なし
スチレン含有量(ppm)	40	70	280	320	-
キシレン含有量(ppm)	100	90	300	270	-
備考					拔出し不可の 為測定出来 なかった。

上記の様に、本発明の揮発性成分の除去方法により、樹脂中の揮発成分量を低減することが出来る。このため、上記の樹脂を用いてトナーを調製した際に、臭気の低減をはかれる可能性があると考えられる。

【0053】

(トナーの調製と性能評価)

実施例3

樹脂A-1; 100部に対して、カーボンブラック; 6部, ワックス(ポリオレフィン系; 三井ハイワックスNP105, 三井化学社製); 2.5部, 電荷調整剤(ボントロンS34, オリエント工業社製); 1.0部をヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機(PCM-30型、池貝機械製)にて2軸混練機吐出部樹脂温度150℃、滞留時間30秒で混練させた。ついで冷却・粉碎・分級して約8ミクロンの非磁性トナーを得た。このトナー粉100部に対し、疎水性シリカ(エアロジルR-972, 日本エアロジル社製)を0.5部添加、混合し、このトナー3部とキャリア97部とを混合して二成分非磁性現像剤とし、市販の高速複写機を改造して、画像を書かせて評価を行った。

【0054】

なお、トナーの評価は、次のように行われた。

(定着性)

20℃刻みで定着ロールの温度を変えて72枚/分の条件でコピーを行った。このコピーしたベタ黒部分と白地の間を砂消しゴム(トンボ鉛筆社製プラスチック砂消しゴム"MONO")により、0.1MPaの力を掛けて2回往復させ、ベタ黒部分の黒度をインキ濃度計で測定した。砂消しゴム処理後の濃度の処理前に対する濃度比が60%以上である

最低温度を示した。

【0055】

(耐オフセット性)

コピーした場合のオフセット現象が発生する温度をそのまま表示した。

【0056】

(臭気)

トナー粉100部に対し、疎水性シリカ（エアロジルR-972，日本エアロジル社製）を0.5部添加，混合し，このトナー3部とキャリア97部とを混合して二成分非磁性現像剤とし、市販の高速複写機を改造して、画像を書かせた時に、紙面から発生する臭気を嗅いで、比較した。

【0057】

○：弱い臭気×：強い臭気

【0058】

実施例4

樹脂A-1に代えて，樹脂A-2を用いたこと以外は実施例3と同様にして二成分非磁性現像剤を得、評価を行った。

【0059】

比較例4

樹脂A-1に代えて樹脂A-3を用いたること以外は、実施例3と同様の方法で二成分非磁性現像剤を得、評価を行った。

【0060】

比較例5

樹脂A-1に代えて樹脂A-4を用いたること以外は、実施例3と同様の方法で二成分非磁性現像剤を得、評価を行った。

【0061】

上記のトナーとしての評価結果を表2に纏めた。

【0062】

【表2】

	実施例3	実施例4	比較例4	比較例5
樹脂A	A-1	A-2	A-3	A-4
60%以上定着最低温度 (°C)	155	160	155	160
オフセット現象発生温度 (°C)	220	230	220	230
臭気	○	○	×	×

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 トナー用バインダー樹脂の様な熔融工程を経て用いられる樹脂に由来する臭気等がオフィス環境にとって問題点の一つとされている。従って、上記のような樹脂に含まれる揮発成分量を低減する方法を提供することが本発明の課題である。より具体的には、ゲル成分を含有する樹脂においても、効果的に揮発成分含有量を低減する方法を提供することが本発明の課題である。

【解決手段】 樹脂と水もしくは水蒸気とを特定の間隙を通過させる条件下、120～230℃で接触させた後、減圧にすることで、水と共に揮発性成分を樹脂外へ放出させる方法。

特願 2 0 0 3 - 3 3 2 5 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
氏 名 三井化学株式会社